

## 须梅花衣化学成分的研究

木全章

周明康

(中国科学院昆明植物研究所)

(云南玉溪地区药品检验所)

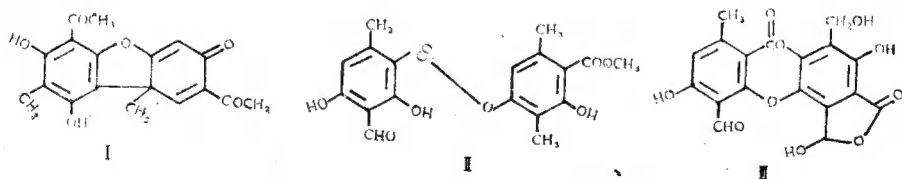
### STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF PARMELIA CIRRHATA FR.

Mo Quanzhang

Chou Minkang

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica) (Yunnan Yuxi Institute for the Control of Drugs)

须梅花衣 (*Parmelia cirrhata* Fr.) 为地衣类梅衣科 (*Parmeliaceae*) 植物, 我国分布很广, 资源比较丰富, 民间用于治疗创伤和肿毒症。我们从大理苍山产的全株须梅花衣依次经苯、氯仿-丙酮(1:1)和丙酮-水(80:20)提取, 得到 I 0.3%, II 1.5% 和 III 3.8%。上述各成分根据与已知品有相同的熔点、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱, 被确定为松萝酸 *dl*-usnic acid (I), 荔枝素 *atranorin* (II) 和梅衣酸 *salazinic acid* (III)。III 与  $\beta$ -萘胺反应生成梅衣酸-二-2-萘胺 (IV)。药理试验的结果表明 III 对动物移植性肿瘤  $W_{256}$  的抑制率为 40%; IV 对肉瘤  $S_{180}$  的抑制率为 30~35%, 对结核杆菌 ( $H_{37}RV$ ) 的最低抑菌浓度 (MIC) 小于 1.6  $\gamma$ 。



### 实 验 部 分

熔点均未校正。薄层层析用硅胶 G 板, 以氯仿-苯 (1:1) 展开, 醋酐-浓硫酸 (3:1) 喷雾后烘烤即显色。紫外光谱用 UV-210 型仪测定。红外谱用 IR-450 型仪测定。核磁共振谱用 WH-90 型仪测定, 以四甲基硅烷为内标,  $\delta$  值单位为 ppm。质谱

用D-300型仪测定。

### 松萝酸的提取和鉴定

将风干剪碎的鬚梅花衣300克用苯于70~74°C提取2~3次,合并提取液,回收苯至残余浓缩液约为40ml时,趁热过滤,滤液加40ml95%的乙醇,加热至沸并蒸去部分溶剂,放置后析出黄色针状结晶1克,母液经蒸干后以苯-乙醇(1:1)重结晶得黄色结晶0.1克,两分结晶经薄层层析比移值一致,系同一物质。两分结晶合并后再用苯-乙醇重结晶一次,得黄色粗针状结晶,熔点198~200°C,与d-松萝酸薄层层析比移值一致,混溶不降。紫外光谱  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 282(4.56), 232(4.26); 红外光谱 (KBr压片) 3400 (弱), 3100~2900 (弱), 1690 (强), 1630 (强), 1540 (中), 1450 (强), 1420 (弱), 1375 (中), 1355 (中), 1330 (弱), 1315 (弱), 1290 (强), 1020 (弱), 990 (弱), 960 (中), 930 (弱), 840 (强), 820 (中), 800 (弱), 760 (弱), 700 (弱)  $\text{cm}^{-1}$  与松萝酸<sup>[1]</sup>一致; 元素分析  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$  计算值% C 62.78, H 4.68; 实测值% C 62.90, H 4.51。

### 荔枝素的提取和鉴定

经苯提取过的植物残渣用2000ml氯仿-丙酮(1:1)加热回流2次,每次1小时,合并两次提取液于常压下浓缩至约50ml时,有粉红色的沉淀,趁热过滤除去沉淀,滤液蒸去一半溶剂后放置,析出柱状结晶,用石油醚-氯仿(1:1)重结晶两次,得无色棱柱状结晶4.5克。经薄层层析证明为单一点。熔点198~199°C,质谱m/e (相对强度) 374( $\text{M}^+$ , 48), 213(2), 196(60), 179(48), 164(100), 150(8), 136(76), 122(4), 107(12), 94(6), 97(10), 77(12), 53(12), 39(10), 28(16); 元素分析  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_8$  计算值% C 60.96, H 4.81; 实测值% C 59.98, H 4.75。紫外光谱  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 244(4.13)肩, 274 (4.36), 289 (3.38); 红外光谱(KBr压片)2950 (强), 1660(强), 1575 (中), 1450 (强), 1410 (强), 1380 (中), 1365 (中), 1270 (强), 1200 (弱), 1165 (强), 1110 (强), 1080 (中), 1025 (中), 1010 (弱), 990 (中), 940 (中), 900 (弱), 860 (弱), 820 (强), 805 (强), 780 (弱), 730 (弱), 710 (弱), 610 (弱)  $\text{cm}^{-1}$  与 atranorin<sup>[2]</sup>一致; 核磁共振氢谱( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  2.11, 2.56, 2.69 (9H, s, Ar-3 $\times$ CH<sub>3</sub>), 3.98 (3H, s, Ar-COOCH<sub>3</sub>), 6.42 (1H, s, C<sub>4</sub>-H), 6.53 (1H, s, C<sub>1</sub>'-H), 10.38 (1H, s, CHO), 11.95, 12.52, 12.59 (3H, s, Ar-3 $\times$ OH, 经D<sub>2</sub>O交换后消失), I 确证为荔枝素。

### 梅衣酸的提取和鉴定

经上述两种溶剂提取过的植物残渣,用2000ml丙酮-水(80:20)加热回流2次,每次90分钟,两次提取液合并后蒸出一半溶液,趁热过滤,放置过夜,析出白色沉淀。滤出沉淀,以95%乙醇充分洗涤,母液放置后亦析出白色沉淀,经薄层层析证明两份沉淀

系同一物质, 合并沉淀物, 用氯仿加热回流除去氯仿可溶杂质, 氯仿不溶物用丙酮-水 (80:20) 重结晶一次, 得绢白色针状结晶11.2克, 薄层层析证明为单一点, 味极苦, 一般有机溶剂难溶, 溶于二甲基亚砷和碱水溶液。熔点 $260^{\circ}\text{C}$  (分解), 质谱 $m/c$  (相对强度) 388 ( $\text{M}^+$ , 6), 386 (16), 372 (78), 354 (76), 340 (12), 327 (44), 298 (24), 284 (8), 270 (10), 242 (14), 177 (40), 150 (28), 106 (4), 83 (8), 44 (100); 元素分析 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算值% C 53.20, H 3.44; 实测值% C 53.61, H 3.29。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  (log  $\epsilon$ ) 233 (4.88), 317 (3.28), 268 (4.2) 肩; 红外光谱 (KCl压片) 3300 (羟基), 1760 (内酯), 1740 (酯), 1600 (醛)  $\text{cm}^{-1}$ ; 核磁共振氢谱 (DMSO)  $\delta$  2.45 (3H, s, Ar- $\text{CH}_3$ ), 4.66 (2H, s, Ar- $\text{CH}_2$ -OH), 6.82 (1H, s,  $\text{C}_7'$ -H), 6.88 (1H, s, Ar-H), 10.46 (4H, s, CHO)。

**梅衣酸的六乙酰化** 将Ⅲ 1克混悬于20ml醋酐中, 加3~5滴浓硫酸, 立即溶解, 室温放置3小时后, 反应物倒入500ml水中, 析出沉淀, 过滤, 用水洗沉淀至无酸性, 经干燥后用丙酮重结晶一次, 得无色针状结晶约800毫克, 熔点 $176\sim 178^{\circ}\text{C}$ ; 其乙醇溶液与三氯化铁不显色, 示已无羟基; 亦不与苯胺显黄色, 示无醛基。红外光谱 (KBr压片) 1780 (强), 1745 (强), 1615 (中), 1570 (中), 1480 (中), 1440 (中), 1370 (强), 1280 (弱), 1220 (强), 1125 (强), 1060 (中), 1000 (强), 910 (中)  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 $1660\text{cm}^{-1}$  (醛基) 吸收峰的消失, 表明Ⅲ分子中醛基参加了酰化反应, 生成缩醛二酯, 与梅衣酸的六乙酸酯<sup>[3]</sup>一致。元素分析 $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_{10} (\text{CH}_3\text{CO})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算值% C 54.69, H 3.98; 实测值C 54.75, H 3.87。

**梅衣酸二苯胺衍生物的制备** 将Ⅲ 0.5克溶于80%丙酮中, 加1.5ml苯胺, 加热回流10分钟, 冷却放置后析出黄色颗粒状结晶0.5克, 熔点 $280^{\circ}\text{C}$  (炭化)。红外光谱 (KBr压片) 3350 (强), 1745 (强), 1715 (强), 1620 (强), 1595 (弱), 1445 (强), 1380 (弱), 1345 (中), 1290 (中), 1255 (中), 1140 (中), 1090 (中), 1010 (强), 915 (强), 880 (弱), 750 (强), 690 (弱)  $\text{cm}^{-1}$ ; 元素分析 $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ 计算值% C 66.91, H 4.08; N 5.20; 实测值% C 66.26, H 4.70, N 5.15。以上数据与salaznic acid-dianil<sup>[3-4]</sup>一致。

**梅衣酸-二-2-萘胺的制备** 取Ⅲ 4克溶于2000ml 80%的丙酮中, 取2.8克 $\beta$ -萘胺溶于50ml 95%乙醇中, 在 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 将两液溶混合, 反应物由无色变为黄色, 放置后析出金黄色结晶, 过滤, 以80%的丙酮充分洗涤结晶, 经干燥后得产物Ⅳ约5克, 得率76.8%。熔点 $295\sim 300^{\circ}\text{C}$ , 溶于二甲基亚砷, 碳酸氢钠溶液, 难溶于一般有机溶液和水。紫外光谱 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}+1\%\text{NaOH}}$  (log  $\epsilon$ ) 236 (5.10), 272 (4.36) 肩, 280 (4.42), 291 (4.39), 307 (4.32), 316 (4.30) 肩; 红外光谱 (KCl压片) 3400 (强), 3320 (强), 2880 (弱), 1740 (强), 1700 (强), 1630 (强), 1610 (强), 1540 (弱), 1480 (中), 1440 (强), 1360 (中), 1330 (弱), 1300 (强), 1260 (强), 1225 (弱), 1205 (弱), 1170 (强), 1140 (强), 1085 (强), 1010 (强), 960 (弱), 918 (中), 890 (弱), 840 (中), 801 (中), 780 (弱), 738 (中), 700 (弱)  $\text{cm}^{-1}$ ; 元素分析 $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_2$

计算值% C71.47, H4.08, N4.38; 实测值% C71.20, H4.30, N3.97。根据梅衣酸分子内有两个醛基, 一个在C<sub>6</sub>位, 另一个潜伏于五元环内酯<sup>[5]</sup>, 故可推定化合物Ⅳ是1分子梅衣酸与2分子萘胺的缩合产物, 缩合反应发生在上述的两个醛基上, 其红外光谱中1760 (五元环内酯) 和1660 (醛基)  $\text{cm}^{-1}$ 两个吸收峰的消失证实了这一点。

致谢 本文承陈维新副教授指正, 北京结核病研究所做抗菌实验, 天津药物研究所做部分抗肿瘤实验; 本所仪器组测定光谱和元素分析, 在此谨表谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] K. Takahashi, A. Arai, K. Oshima, Y. Ueda and S. Miyashita, 1962: Usnic acid II. Methylusnic acid, Chem. Pharm. Bull. 10(7): 609—610.
- [2] J. Charles, 1970: The aldrich library infrared spectra, Aldrich Chemical Co., INC. 767.
- [3] Y. Asahina and J. Asano, 1933: Untersuchungen über flechtenstoffe, XXI. Mitteil: über salazinic-saure(I), Ber. Disch. Ges. 68(I): 589—693.
- [4] F. M. Dean, 1963: Naturally occuring oxygen ring compounds, London Butterworths, 571.
- [5] Y. Asahiha and S. Shibata, 1954 (Reprint 1971): Chemistry of lichen substances, Vaals-Amsterdam, 130—133.